

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-015136

(43)Date of publication of application : 25.01.1994

(51)Int.Cl.

B01D 53/34

B01J 20/20

B01J 20/28

B01J 20/34

(21)Application number : 04-175593

(71)Applicant : TOHO RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 02.07.1992

(72)Inventor : SAKAI NAOKI  
HIRAI MINORU

## (54) METHOD FOR REMOVING NITROGEN OXIDE OF LOW CONCENTRATION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method for removing nitrogen oxide by which nitrogen oxide of low concentration included in a gas is effectively adsorbed and removed to adsorb and remove nitrogen oxide in the air.

CONSTITUTION: Gas contg. nitrogen oxide of low concentration of  $\leq 50$ ppm is brought into contact with activated carbon fiber to adsorb the nitrogen oxide. The adsorbed nitrogen oxide is heated in an inert gas to desorb the nitrogen oxide to obtain a gas contg. concentrated nitrogen oxide. Next, the gas contg. concentrated nitrogen oxide is treated by denitrification equipment to remove the nitrogen oxide. As the activated carbon fiber, that of 3-15 $\mu$ m fiber diameter and 200-1000m<sup>2</sup>/g specific surface area is suitable.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.06.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3083915

[Date of registration] 30.06.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-15136

(43)公開日 平成6年(1994)1月25日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 0 1 D 53/34	1 2 9 A			
B 0 1 J 20/20	A	7202-4G		
20/28	A	7202-4G		
20/34	H	7202-4G		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-175593

(22)出願日 平成4年(1992)7月2日

(71)出願人 000003090

東邦レーヨン株式会社  
東京都中央区日本橋3丁目3番9号

(72)発明者 酒井 直樹

静岡県駿東郡長泉町上土狩字高石234 東  
邦レーヨン株式会社研究所内

(72)発明者 平井 実

静岡県駿東郡長泉町上土狩字高石234 東  
邦レーヨン株式会社研究所内

(74)代理人 弁理士 光来出 良彦

(54)【発明の名称】 低濃度窒素酸化物の除去方法

(57)【要約】

【目的】 大気中などに含まれる窒素酸化物を吸着除去するために、ガス中に含まれる低濃度の窒素酸化物を効率良く吸着し、除去することができる窒素酸化物の除去方法を提供する。

【構成】 50ppm以下の低濃度の窒素酸化物を含むガスを活性炭素繊維に接触させて窒素酸化物を吸着させる。この吸着した窒素酸化物を不活性ガス中で加熱して窒素酸化物を脱着させることにより濃縮された窒素酸化物を含むガスを得る。次に、この濃縮された窒素酸化物を含むガスを脱硝装置で処理して、窒素酸化物を除去する。上記活性炭素繊維には、繊維直径が3～15 $\mu$ m、比表面積が200～1000m<sup>2</sup>/gのものが適している。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 窒素酸化物の濃度が50容量ppm以下の低濃度の窒素酸化物を含むガスを活性炭素繊維に接触させて窒素酸化物を活性炭素繊維に吸着させる工程、(2) 前記窒素酸化物を吸着した活性炭素繊維を加熱して窒素酸化物を脱着させることにより濃縮された窒素酸化物を含むガスを得る工程、及び(3) 前記濃縮された窒素酸化物を含むガスから窒素酸化物を除去する工程の以上(1)～(3)の各工程を含むことを特徴とする低濃度窒素酸化物の除去方法。

【請求項2】 前記窒素酸化物を吸着した活性炭素繊維を加熱して窒素酸化物を脱着させることにより濃縮された窒素酸化物を含むガスを得る工程は、不活性ガス中に行うことを特徴とする請求項1記載の低濃度窒素酸化物の除去方法。

【請求項3】 前記活性炭素繊維は、その繊維直径が3～15 $\mu$ m、その比表面積が200～1000 $\text{m}^2/\text{g}$ である請求項1又は2記載の低濃度窒素酸化物の除去方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、窒素酸化物を含有するガスの処理方法に関するものである。さらに詳しくは、大気中などに含まれる低濃度の窒素酸化物を効率よく除去する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、窒素酸化物による大気汚染が大きな社会問題になっている。大気の汚染を防ぐために、従来は発生源対策が重視され火力発電所や化学工場の大型のボイラーや加熱炉に窒素酸化物を取り除くための脱硝装置の設置が義務付けられてきた。またこの要望に応える効率のよい脱硝装置も実用化されてきた。しかし、それにもかかわらず大気の窒素酸化物による汚染は年々進行している。その汚染源のひとつは自動車などの移動排出源であり、幹線道路の周辺や大都市などの交通の集中する地域では特に汚染が著しい。しかもこれらの移動排出源では十分な脱硝装置を設置することは難しい。そこで、窒素酸化物の濃度が比較的高い幹線道路の周辺やそのトンネルの大気から、直接、窒素酸化物を除去することが計画されている。

【0003】窒素酸化物を除去する従来の技術は発生源対策として排煙の処理のために開発されたものが主流であった。排煙の場合、含まれる窒素酸化物が100～1000容量ppmと比較的高濃度であるだけでなく、ボイラー出口において300℃以上の高温が比較的容易に得られるので、そこに触媒を設置しアンモニアを注入すればアンモニア選択接触還元法により窒素酸化物を効率よく除去することができた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、大気中に含

まれる窒素酸化物の濃度は1容量ppm未満、通常は0.06容量ppm程度と極めて薄く、しかも、その温度も室温付近と低温であって、窒素酸化物が含まれている大気から直接、窒素酸化物を除去することは今まで行われてきた発生源対策として排煙の処理のための窒素酸化物を除去する技術とは条件が全く異なり、従来の高温高濃度用の窒素酸化物を除去する技術を利用してもはなはだ効率が悪かった。また大気中に含まれる窒素酸化物の除去は非生産的な事業であることからコストの制約が厳しく、この面からもさらに効率のよい低濃度窒素酸化物の除去方法が求められていた。

【0005】例えば、特公昭56-18246号公報には活性炭が高い窒素酸化物の吸着能力を持つことを利用し、ガス中の窒素酸化物を活性炭に吸着させて除去し、ついで活性炭をアンモニアガス中で加熱することにより、吸着されていた窒素酸化物を分解し除去する方法が開示されている。しかしこの方法では窒素酸化物の除去において、吸着されている窒素酸化物に対して高価で有毒なアンモニアを1～10倍等量と大過剰に加えねばならず、非効率であった。

【0006】そこで本発明は、大気中などに含まれる窒素酸化物を吸着除去するために、低濃度の窒素酸化物を含むガスに対しても、効率良く窒素酸化物を吸着し、除去することができる窒素酸化物の除去方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記した問題点を解決するために、本発明は、窒素酸化物の濃度が50容量ppm以下の低濃度の窒素酸化物を含むガスを活性炭素繊維に接触させて窒素酸化物を活性炭素繊維に吸着させる工程、前記窒素酸化物を吸着した活性炭素繊維を加熱して窒素酸化物を脱着させることにより濃縮された窒素酸化物を含むガスを得る工程、及び前記濃縮された窒素酸化物を含むガスから窒素酸化物を除去する工程の各工程を含むことを特徴とする低濃度窒素酸化物の除去方法とするものである。

【0008】本発明は、上記構成とすることにより、従来の方法では除去困難な大気中などに含まれる低濃度の窒素酸化物を、効率よく除去することができる。ここで窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )とは、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2\text{O}_3$ 、 $\text{N}_2\text{O}_4$ 、 $\text{N}_2\text{O}_5$ あるいはそれらの任意の混合物(例えば $\text{NO}$ と $\text{NO}_2$ との混合物)である。

【0009】本発明で対象とする「低濃度の窒素酸化物を含むガス」には、窒素酸化物が含有された大気等が含まれ、例えば、道路沿い周辺やトンネル内の空気等である。ここで「低濃度の窒素酸化物」とは、従来の脱硝装置において効率よく処理することが困難なほど低い濃度の窒素酸化物という意味であり、必ずしも特定の値をさすものではないが、通常、窒素酸化物の濃度として50容量ppm以下、特に1容量ppm以下の場合がこれに

相当する。

【0010】本発明は、低濃度の窒素酸化物を吸着材を用いて除去する方法において、その吸着材として活性炭素繊維を利用することを特徴とする。本発明で活性炭素繊維を採用した理由は以下のとおりである。即ち、窒素酸化物の吸着材としては、金属塩、シリカゲル、ゼオライト、活性炭などが考えられる。しかし、金属塩、シリカゲル及びゼオライトは二酸化窒素（ $\text{NO}_2$ ）には効果があるものの、窒素酸化物の主成分である一酸化窒素（ $\text{NO}$ ）についてはほとんど吸着能力がなく、活性炭のみが $\text{NO}$ をも含む窒素酸化物の吸着に対して有効である。これは活性炭が吸着材としてだけでなく酸化触媒としての作用も併せ持つからであり、 $\text{NO}$ についても $\text{NO}_2$ に酸化したのち吸着容量が大きい。活性炭のうち活性炭素繊維を選択する理由は、その窒素酸化物の吸着能力が粒状活性炭等の活性炭に比較してさらに高いからであり、このことは、例えば、特公昭56-37865号公報にも示されており、本発明にはこの高い吸着能力が特に適しているからである。また、活性炭素繊維は、吸脱着速度が粒状活性炭の10倍近く早く、装置の効率のよい運転が可能である。

【0011】本発明において活性炭として用いられる活性炭素繊維は繊維状であるのでガスとの接触効率が良く、そのために装置を小型化することが可能となる。一般に既存の道路沿いやトンネルの換気装置に脱硝装置を設置する場合は、設置容積の制約が大きいので装置の小型化は必須の要件である。そのためには活性炭素繊維の直径が3~15 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。その理由は、3 $\mu\text{m}$ 未満では繊維の高さが得られず通気抵抗が増大し、15 $\mu\text{m}$ 超では外表面積が減少するため効率が低下するからである。

【0012】本発明で用いられる活性炭素繊維は、有機繊維を耐炎化・炭素化・賦活の各工程をへて多孔質炭素繊維としたものであり、原料の種類によってポリアクリロニトリル（PAN）系のほかレーヨン系、フェノール系、ピッチ系など各種のものが用いられる。これらの活性炭素繊維のうち、PAN系活性炭素繊維は、例えば、特公昭56-37865号公報に示されているように窒素化合物を含有し、そのために窒素酸化物の吸着能力に優れるので、本発明においては特に好都合である。

【0013】活性炭素繊維の比表面積が、好ましくは200~1000 $\text{m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは300~700 $\text{m}^2/\text{g}$ であると、吸着される窒素酸化物の分子直径に近い直径の細孔を多く有するため、特に窒素酸化物の吸着に適している。活性炭素繊維の比表面積が、200 $\text{m}^2/\text{g}$ 未満又は1000 $\text{m}^2/\text{g}$ 超であると、活性炭素繊維には窒素酸化物の分子直径と異なる直径の細孔が多くなるので、窒素酸化物との親和性が低下する。

【0014】活性炭素繊維はフェルト、織物、トウ、チップなどの形態で使用できる。また、本発明において

は、金属化合物を添着して窒素酸化物の吸着能力を改善した活性炭素繊維を用いることもできる。これらの活性炭素繊維は例えば、層状にしてカラム等に詰めて使用される。つぎに、本発明の低濃度窒素酸化物の除去方法のプロセスをさらに詳細に説明する。

【0015】低濃度の窒素酸化物を含んだ大量の原ガスを活性炭素繊維の充填層に導入し、活性炭素繊維と接触させる。活性炭素繊維に接触された原ガスのうち窒素酸化物のみが選択的に活性炭素繊維に吸着される。吸着温度は100℃以下が好ましい。その理由は、100℃超では吸着容量が実際の使用に耐えないほどに減少するからである。また、ガスの水分は窒素酸化物の吸着を阻害するので3容量%以下が好ましく、活性炭素繊維の充填層への導入に先立ってガスを除湿することも好ましい。

【0016】窒素酸化物を活性炭素繊維に吸着させた場合の破過曲線は一般的には図1のように模式的に示すことができる。窒素酸化物の吸着は、活性炭素繊維が窒素酸化物で飽和するまで行うことができるが（図1のA点）、通常はガスに含まれる窒素酸化物が吸着しきれなくなり活性炭素繊維を通過するようになるまで（図1のB点）、もしくは通過した窒素酸化物が、許容される特定の濃度を越えるまで行われる（図1のC点）。

【0017】次に、窒素酸化物が吸着されている活性炭素繊維を不活性ガス中にて加熱することにより、窒素酸化物を活性炭素繊維から脱着する。不活性ガスとは、活性炭素繊維と直接反応しないガスであり、ヘリウム、アルゴンなどの希ガスのほか窒素、二酸化炭素、水蒸気、あるいは1容量%以下の微量ならば酸素を含んでもよい。この場合、原ガスの流量と吸着時間に対する不活性ガスの流量と脱着時間を加減することにより、脱着処理に引き続き行われる脱硝処理に適した濃度に濃縮された窒素酸化物を含むガスを得ることができる。原ガスの大流量に対し、不活性ガスは小流量で行われるので、脱着される窒素酸化物は濃縮されたガスとすることができる。このとき、脱着により得られるガスの平均の濃度 $C_2$ （容量ppm）は次式で与えられる。

【0018】

【数1】

$$C_2 = \frac{C_1 \times F_1 \times t_1}{F_2 \times t_2}$$

【0019】ここで $C_1$ は吸着に使用された原ガスに含まれる低濃度の窒素酸化物の濃度（容量ppm）、 $F_1$ はその流量（ $\text{m}^3/\text{hr}$ ）、 $t_1$ は吸着時間（hr）である。一方、 $F_2$ は脱着により得られる濃縮されたガスの流量（ $\text{m}^3/\text{hr}$ ）、 $t_2$ は脱着時間（hr）であり、脱着に使用する流量 $F_2$ の不活性ガスを流した時間に等しい。

【0020】脱着の温度は100～500℃が好ましい。その理由は、100℃未満では脱着不十分のため全ての窒素酸化物を回収することができず、500℃超では不活性ガス中とはいえ活性炭素繊維の損耗が増大するからである。なお脱着後の活性炭素繊維は、吸着材として繰り返し使用することができる。最後に、脱着により生じる濃縮された窒素酸化物を含むガスは従来型の脱硝装置に送られて処理される。この濃縮された窒素酸化物を含むガスは、脱硝装置への移送に先立ち窒素酸化物の除去に適した濃度や組成に調整してもよく、例えば、空気ですらに希釈しても、また、酸素やアンモニアなどの新たな成分を加えてもよい。

【0021】また、本発明において使用される従来型の\*

$$\text{脱硝率(\%)} = \frac{\text{脱硝前のガスのNO濃度(容量ppm)} - \text{脱硝後のガスのNO濃度(容量ppm)}}{\text{脱硝前のガスのNO濃度(容量ppm)}} \times 100$$

【0024】

【実施例1】比表面積500m<sup>2</sup>/gであり繊維直径12μmのPAN系活性炭素繊維のフェルトを直径2.4cmの円形に打ち抜き、内径2.4cmの石英管に層高2.5cmとなるまで積層し、フェルトの上下を石英のメッシュで固定してカラムを作製した。

【0025】まず吸着工程として、この活性炭素繊維のカラムに室温(25℃)で、原ガスとして一酸化窒素NOを0.15容量ppm含む空気を流速200リットル/時間にて流し、一酸化窒素NOが活性炭素繊維に吸着しきれなくなり通過し始めるまで750時間吸着させた。次に再生工程として、前記一酸化窒素が吸着された活性炭素繊維のカラムに流速10リットル/時間にて窒素を流しながら400℃に加熱した。1時間の再生を行※

\*脱硝装置とは、公知の窒素酸化物の除去方法を応用したガス処理装置ならばいかなるものでもよい。例えば、アンモニア選択接触還元法や電子ビーム法はその脱硝装置がコンパクトであるために、本発明には好適である。さらに別の窒素酸化物の除去方法である、薬液による吸着法や、コークスなどの炭素材料の加熱下に還元して除去する方法も用途によって効果的に使用される。

【0022】以下に本発明の実施例を示す。なお、実施例中の一酸化窒素NO濃度は、化学発光式濃度計にて求めたものである。また脱硝率は次式により求めた。

【0023】

【数2】

※い得られた平均の窒素酸化物の濃度は2150容量ppmに達し、十分な濃縮効果が得られた。

【0026】さらに空気を加え、またアンモニアをガス中の濃度が2000容量ppmになるように加えながら、流速13リットル/時間で350℃に保温した市販の脱硝触媒(TiO<sub>2</sub>を担体としバナジウムを主成分とした活性成分を添着したハニカム状の脱硝触媒)を通過させたところ脱硝率は88%であった。

【0027】

【実施例2】実施例1の操作を5回繰り返し、NOの吸着容量及び脱着により濃縮されたNOの濃度、さらに脱硝率の変化を調べた。その結果を次の表1に示す。

【0028】

【表1】

繰返し (回)	NOの吸着容量 (重量%)	濃縮されたNOの濃度 (容量ppm)*	脱硝率 (%)
1	3.0	2150	88
2	2.8	2000	87
3	2.6	1860	88
4	2.7	1930	92
5	2.7	1930	91

\*濃縮前の原ガスのNO濃度は0.15容量ppmである。

【0029】表1によれば、活性炭素繊維が窒素酸化物の高い濃縮効果を持ち、繰り返し使用しても安定してその吸着除去効果を発揮できるのみならず、低濃度の窒素酸化物を吸着除去処理し、その後、窒素酸化物を除去する場合にも脱硝率が高く、効率的な窒素酸化物の除去をなし得ることがわかる。

【0030】

【発明の効果】本発明は上記構成を採用することにより、以下に述べる効果を有する。

(1) 窒素酸化物が低濃度に含まれる大量のガスに対して窒素酸化物を活性炭素繊維に効率良く吸着し、さらに除去することができる。

(2) 活性炭素繊維に吸着された窒素酸化物は、その活性炭素繊維を再生することによって濃縮された窒素酸化

7

物とすることができ、この濃縮された窒素酸化物を従来法による除去方法によって効率良く除去することができる。

【0031】したがって、窒素酸化物の低濃度のガスを大量に直接脱硝処理する方法に比べて効率が格段に向上する。

(3) 活性炭素繊維を窒素酸化物の吸着除去処理に繰り返し使用しても安定してその効果を発揮できる。

8

(4) 活性炭素繊維は除塵能力も有するため、後段の脱硝装置を保護する効果も高い。

【0032】(5) 本発明の低濃度窒素酸化物の除去方法は、道路沿いやトンネルに設けられる換気装置に適する。

【図面の簡単な説明】

【図1】窒素酸化物を活性炭素繊維に吸着させた場合の破過曲線の模式図。

【図1】

